

Термодинамические свойства полифуллеритов C₆₀

© Б.В. Лебедев, А.В. Маркин

Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, 603950 Нижний Новгород, Россия

E-mail: lebedevb@ichem.unn.runnet.ru

Обсуждены результаты калориметрических исследований фуллеритов 1D C₆₀ орторомбической, 2D C₆₀ тетрагональной и ромбоэдрической структур, а также графитоподобного полифуллерита — продуктов обработки исходного фуллерита C₆₀ давлениями от 1 до 8 ГПа при температурах от 300 до 1270 К. Рассмотрены в основном данные измерений теплоемкости C_p^o, выполненных в адиабатических вакуумных калориметрах в области 5–350 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке INTAS (код проекта 00-807), Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 01-03-32061 и 00-03-40136) и Министерства науки и технологий Российской Федерации (решение от 15.01.1996).

Цель настоящей работы обсуждение результатов калориметрических исследований полифуллеритов C₆₀, опубликованных в литературе к настоящему времени (табл. 1).

Температурные зависимости теплоемкости 1D C₆₀ и 2D C₆₀ (независимо от их кристаллической структуры) не имеют каких-либо особенностей: их теплоемкости плавно увеличиваются с ростом температуры. На зависимости C_p^o от T графитоподобного фуллерита C₆₀ в интервале 49–66 К имеется небольшая аномалия теплоемкости, выражающаяся в положительном отклонении от ее нормальной зависимости в указанном интервале температуры (см. рисунок, кривая 4). В работе [4] высказано предположение о соответствии наблюдаемой аномалии некоторому релаксационному переходу типа "порядок–беспорядок". При T > 100 К теплоемкости 1D- и 2D-полимеров близки — различие

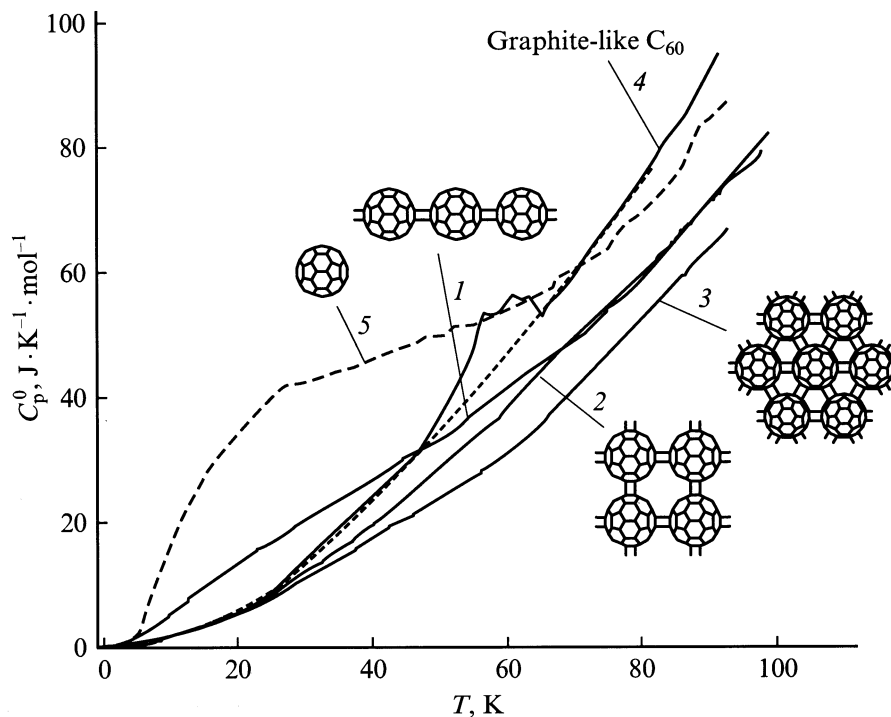
численных значений не превышает 0.7%. У графитоподобного фуллерита значения C_p^o в интервале 70–180 К больше, а при T > 180 К меньше, чем у фуллеритов 1D C₆₀ и 2D C₆₀. Однако различия теплоемкостей невелики, и при 300 К, например, они не превышают 1%. Иная картина наблюдается в области низких температур (см. рисунок). У изученных полифуллеритов отличаются не только величины C_p^o, но и характеры зависимости теплоемкости от температуры. Ясно, что это обусловлено различием гетеродинамичности изученных полимеров. Согласно теории теплоемкости твердых тел Тарасова [6], являющейся, как и теория теплоемкости Дебая, частным случаем фрактальной теории теплоемкости, для твердых тел цепной структуры зависимость C_p^o от T при пониженных температурах пропорциональна T¹, слоистой структуры — T², пространственной — T³.

Таблица 1. Основные сведения об изученных полифуллеритах C₆₀ и результатах их калориметрических исследований

Полифуллериты			Температурная область изучения теплоемкости, К	δ, %	Форма представления результатов измерений расчетов C _p ^o – T*, ТТФ**	Литературные ссылки
обозначения	условия получения–обработки исходного C ₆₀ : p, ГПа; T, К	структура				
1D C ₆₀	5; 550	Орторомбический	5–340	0.2	C _p ^o – T, ТТФ	[1]
	1.1; 500	—//—	4–350	1	C _p ^o – T, {S ^o (T) – S ^o (0)} – T	[2]
	1–1.2; 550–585	—//—	200–650	–	C _p ^o – T,	[3]
2D C ₆₀	3.5; 960	Тетрагональный	5–340	0.2	C _p ^o – T, ТТФ	[1]
	8; 920	Ромбоэдрический	5–320	0.2	C _p ^o – T, ТТФ	[4]
	2; 830	Ромбоэдрический и тетрагональный	4–350	1	C _p ^o – T, {S ^o (T) – S ^o (0)} – T	[2]
	2; 800	То же	7–340, 250–600	1–1.5, –	C _p ^o – T	[5]
Графитоподобный фуллерит C ₆₀	8; 1270	Слоистая структура из фрагментов разрушенных молекул фуллерита C ₆₀	5–320	0.2	C _p ^o – T, ТТФ	[4]

*C_p^o – T — график зависимости теплоемкости от температуры, а {S^o(T) – S^o(0)} – T — график зависимости энтропии от температуры.

**ТТФ — таблица термодинамических функций.



Теплоемкость полифуллеритов в области низких температур. 1 — 1D C₆₀ орторомбический, 2 — 2D C₆₀ тетрагональный, 3 — 2D C₆₀ ромбоэдрический, 4 — графитоподобный C₆₀, 5 — фуллерит C₆₀.

В фрактальной теории теплоемкости показатель степени при T в функции теплоемкости обозначается как D и называется фрактальной размерностью. Согласно [7,8], D можно оценить по экспериментальным данным о температурной зависимости теплоемкости по графику $\ln C_p$ от $\ln T$, вполне обоснованно приняв, что при $T < 50\text{--}60$ К $C_p^0 = C_v$. Значения D , полученные по экспериментальным данным о C_p^0 для интервала 20–55 К у 1D C₆₀ (орторомбического) — 1,

2D C₆₀ (ромбоэдрического) — 1.5, 2D C₆₀ (тетрагонального) — 2 и у графитоподобного — 2.2. Получилось, что найденные фрактальные размерности подтверждают цепочечное строение фуллерита 1D C₆₀, слоистое у 2D C₆₀ тетрагональной структуры; что касается фуллерита 2D C₆₀ ромбоэдрической структуры, то следует, по-видимому, считать, что он имеет слоисто-цепную структуру, а графитоподобный фуллерит — некоторую промежуточную между слоистой и трехмерной.

Таблица 2. Термодинамические функции изученных полифуллеритов и исходного фуллерита C₆₀ в расчете на моль C₆₀ ($M = 720.66$ г · mol⁻¹) при 298.15 К и стандартном давлении

Полифуллериты	$C_p^0(T)$, JK ⁻¹ mol ⁻¹	$H^0(T) - H^0(0)$, kJmol ⁻¹	$S^0(T)$, JK ⁻¹ mol ⁻¹	$-[G^0(T) - H^0(0)]$, kJmol ⁻¹	Литературные ссылки
Исходный фуллерит C ₆₀ (ГЦК)	524.8	72.44	426.5	54.72	[9]
1D C ₆₀ (орторомбический)	517.2	60.63	334.6	39.12	[1]
1D C ₆₀	—	—	365.7	—	[2]
2D C ₆₀ (тетрагональный)	514.5	60.11	321.5	35.74	[1]
2D C ₆₀ (ромбоэдрический)	514.8	57.51	304.7	33.30	[4]
2D C ₆₀ (тетрагональный + ромбоэдрический)	—	—	334.1	—	[2]
Графитоподобный фуллерит C ₆₀	495.5	62.49	382.0	51.40	[4]

В области низких температур зависимость C_p° от T практически линейная для $1D C_{60}$, параболическая для $2D C_{60}$ и близкая к кубической для графитоподобного фуллерита (см. рисунок). Для сравнения на рисунке приведена температурная зависимость теплоемкости исходного фуллерита C_{60} . (кривая 5). Видно, что при $T < 70$ К теплоемкости фуллерита C_{60} и полученных из него полифуллеритов сильно различаются. При понижении температуры до 5–6 К теплоемкости всех рассматриваемых объектов сближаются, а фрактальные размерности увеличиваются и при $T < 10$ К изменения C_p° $1D$ и $2D C_{60}$ хорошо описываются дебаевской функцией теплоемкости, что соответствует предельному закону T^3 . Для графитоподобного полифуллерита кубическая зависимость C_p° от T имеет место при более низких температурах.

По данным о $C_p^\circ = f(T)$ рассчитаны термодинамические функции, для 298.15 К их значения приведены в табл. 2. Видно, что значения функций убывают от C_{60} к $1D C_{60}$ и $2D C_{60}$ тетрагональному и ромбоэдрическому, в том числе и абсолютные значения функций Гиббса. Для графитоподобного фуллерита значения функций меньше, чем для исходного фуллерита, но больше, чем у изученных полифуллеритов (за исключением C_p° при 298.15 К). Энтропии соединений рассчитаны без учета нулевых энтропий $S^\circ(0)$, небольшие значения которых, по-видимому, имеются у всех рассмотренных объектов.

Как и ожидалось, значения уменьшения энтропии при превращении фуллерита C_{60} в рассмотренные полифуллериты располагаются в следующий ряд: $\Delta S^\circ(C_{60} \rightarrow C_{60} \text{ графитоподобный}) < \Delta S^\circ(C_{60} \rightarrow 1DC_{60}) < \Delta S^\circ(C_{60} \rightarrow 2DC_{60, \text{tetra}}) < \Delta S^\circ(C_{60} \rightarrow 2DC_{60, \text{rhomb}})$.

Список литературы

- [1] B.V. Lebedev, K.B. Zhogova, N.N. Smirnova, V.V. Brazhlin, A.G. Lyapin. *Thermochimica Acta.* **364**, 23 (2000).
- [2] A. Inaba, T. Matsuo, A. Fransson, B. Sundqvist. *J. Chem. Phys.* **110**, 24, 12 226 (1999).
- [3] B. Sundqvist, O. Andersson, U. Edlund, A. Fransson, A. Inaba, P. Jacobsson, D. Johnels, P. Launois, C. Meingast, R. Moret, T. Moritz, P.-A. Persson, A. Soldatov, T. Wagberg. In *Fullerenes: Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials. The Electrochemical Society Proceeding Series 3*, 1014 (1996).
- [4] Б.В. Лебедев, К.Б. Жогова, В.Д. Бланк, Р.Х. Баграмов. *Изв. РАН. Сер. хим.* **2**, 277 (2000).
- [5] B. Sundqvist, A. Fransson, A. Inaba, C. Meingast, P. Nagel, V. Pasler, B. Renker, T. Wagberg. In *Fullerenes: Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials* **6**, 705 (1998).
- [6] В.В. Тарасов. *ЖФХ* **24**, 111 (1950).
- [7] Т.С. Якубов. *Докл. АН СССР* **310**, 145 (1990).
- [8] А.Д. Изотов, О.В. Шебершнева, К.С. Гавричев. *Труды Всероссийской конференции по термодинамическому анализу и калориметрии. Казань (1996).* С. 200.
- [9] Б.В. Лебедев, К.Б. Жогова, Т.А. Быкова, Б.С. Каверин, В.Л. Карнацевич, М.А. Лопатин. *Изв. РАН. Сер. хим.* **9**, 2229 (1996).